

聚氯乙烯中空过滤膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚氯乙烯中空过滤膜,尤其是经过改性的聚氯乙烯中空过滤膜,具有良好的渗透性能和抗污染性能。

背景技术

由于膜分离技术节能、环保、操作简单等特点,使得这一行业得到迅速发展,其应用范围已扩展到生物、医药、环保、能源、市政水处理、废水处理等领域。中空过滤膜由于单位体积过滤面积大,设备制造费用低,并可以实现交叉流过滤,使滤芯的使用寿命大大延长。但是目前已商品化的中空过滤膜产品一般采用聚砜(PS),聚偏氟乙烯(PVDF),聚醚砜(PES),聚丙烯晴(PAN)等材料,由于性能与价格比不高,无法得到更普及的应用。

聚氯乙烯具有较高的物理性能,并且耐微生物侵蚀、耐酸碱、化学稳定性好,而且来源广泛,品种齐全,价格低廉,因此日益受到研究单位的重视。但由于聚氯乙烯材料本身亲水性不好,使聚氯乙烯过滤膜的渗透能力不良,并且较容易被污染,而使过滤能力迅速下降。

要想制造出性能优良的聚氯乙烯的液体分离膜,必须努力提高其成膜后的亲水性能,可以采取的办法有:①共聚改性,即通过共聚的方法在氯乙烯链段引入其他具有亲水基团的化学物质;②等离子表面改性,是用等离子体处理聚氯乙烯粉末或聚氯乙烯膜,使聚氯乙烯粉末或聚氯乙烯膜表面生成含氯亲水基团;③表面接枝改性,表面接枝是滤膜化学改性的一种,通过 γ 射线、电子束等高能辐射方法,使聚氯乙烯分子链产生自由基,再通过接枝聚合反应在膜表面引入所需

的亲水基团。以上三种方法都能达到改善聚氯乙稀过滤膜的亲水性问
题，但工业化生产困难，成本较高。

聚氯乙稀过滤膜的第四种改性方法为共混改性，即在制膜浆液
中加入与聚氯乙稀料有一定相容性，又具有亲水基团的共混料。两种物
质的溶度参数（表示高分子物质的被溶解性能）差距越小，相容性越
好，制膜液越稳定，成膜的孔径越均匀，缺陷较少。此外，所选定的
共混料的亲水性越好，在制膜浆液中所占的比例越高，膜的水通量越
高，抗污染性越强。因此，选择合适的共混料，并采用合适的成型工
艺，可以制造出机械性能好、水通量大、抗污染能力强的优质低成本
的聚氯乙稀中空滤膜。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种具有良好的渗透能力和显著的抗
污染性能的聚氯乙稀中空过滤膜。

本发明的另一个目的是提供一种制备聚氯乙稀中空过滤膜的方
法。

本发明的聚氯乙稀中空过滤膜主要包括如下组分：

30 重量%至 95 重量%的聚氯乙稀；和

5 重量%至 70 重量%的氯乙稀—醋酸乙稀—马来酸酐三元共聚
物，

其中所述的聚氯乙稀的聚合度为 700—2500，所述的三元共聚物
中以共聚物总重量计，醋酸乙稀占 10—19 重量%，马来酸酐占 18—
40 重量%，并且该三元共聚物的绝对粘度为 1.2—1.9mPa. s。

本发明还提供一种制备聚氯乙稀中空过滤膜的方法，该方法包
括：配制具有如下组成的喷膜浆液（以浆液的总重量计）：

聚氯乙稀	5.6%至 14.1%
氯乙稀—醋酸乙稀—	0.4%至 13.0%

马来酸酐三元共聚物

热稳定剂	0.1%至 0.7%
溶剂	61.5%至 85.1%
制孔剂	1.1%至 10.4%

其中的聚氯乙烯的聚合度为 700—2500, 所述的三元共聚物中以共聚物总重量计, 醋酸乙烯占 10—19 重量%, 马来酸酐占 18—40 重量%, 并且该三元共聚物的绝对粘度为 1.2—1.9mPa.s

将上述聚氯乙烯、氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物、稳定剂和溶剂按上述比例范围混合, 在 40℃至 90℃溶解, 然后加入制孔剂, 继续搅拌溶解 10—24 小时后静置 10—15 小时即形成喷膜浆液, 然后经公知方法喷膜并使膜凝固, 由此制成本发明的聚氯乙烯中空过滤膜。

具体实施方式

本发明的聚氯乙烯中空过滤膜中聚氯乙烯的含量为 30 重量%至 95%, 优选 60 重量%至 80 重量%, 氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物的含量为 5 重量%至 70 重量%, 优选 20%至 40%, 该过滤膜中还包括不可避免的微量的残留溶剂和其它杂质。

本发明中使用的氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物中醋酸乙烯的含量为 10—19 重量%, 优选 13—15 重量%; 马来酸酐的含量为 18—40 重量%, 优选 20—28 重量%。该三元共聚物中含有强亲水基团($-\text{COOH}$), 其水接触角为 40 度, 溶度参数为 $9.5-9.7 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。该氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物的溶度参数与聚氯乙烯的溶度参数 ($9.6 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 很接近, 因此二者相容性非常好, 几乎可以任何比例混溶。

在本发明的制膜方法中, 溶剂可以选用二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基乙酰胺(DMAC)。热稳定剂可选用硬脂酸钡, 有机锡, 铅化合物,

优选硫醇甲基锡，稳定剂的主要作用是避免浆液在配制加热过程中产生的聚氯乙烯热降解现象的发生。制孔剂可以提高膜的开孔率，增强膜的渗透能力，而且对提高膜的韧性也有一定的作用，制孔剂可选自聚乙烯吡咯烷酮（PVP），聚乙二醇（PEG），优选聚乙二醇（PEG）。制备制膜浆液的温度为 40—90℃，优选 50—80℃。

本发明使用的氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物具有较好的亲水性能、物理性能和化学性能，又与聚氯乙烯的相容性好，并且成本相对较低。氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物的加入，可以大大提高成膜后的亲水性能和抗污染性能。例如当氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物与聚氯乙烯的重量比为 3:7 时，过滤膜的水接触角为 57 度，而完全的聚氯乙烯过滤膜的水接触角为 66 度。

本发明的喷膜浆液可以采用公知的干喷—湿法纺丝法喷膜，然后在凝固液中凝固成膜，凝固液为水或含一定溶剂的水溶液，这样就制成了本发明的具有优异性能的聚氯乙烯中空过滤膜。

实施例

下面结合实施例对本发明做进一步详细说明，但本发明不仅限于此。

实施例 1

如下制备一种均匀的喷膜浆液：将 11.5%重量的聚氯乙烯、5.0%的重量的氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物和 0.30%重量的硫醇甲基锡稳定剂混合后，与 76.3%重量的二甲基乙酰胺一起倒入温度为 78℃的搅拌釜，搅拌转速为 110 转/分，基本溶解后，再加入 6.9%重量的聚乙二醇，在 78℃恒温下搅拌 10 小时后，进行真空脱泡，静置 12 小时，制成喷膜浆液。将得到的喷膜浆液采用干喷—湿纺法通过喷丝板挤出，接着使其通过水凝固液中制成中空过滤膜。由此得到

的膜的截留分子量为 8 万道尔顿, 在压力为 0.1Mpa、水温为 25℃条件下, 纯水过滤量为 800L/m²h。

实施例 2

如下制备一种均匀的喷膜溶液, 将 9.4%重量的聚氯乙烯、3.3%重量的氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物和 0.2%重量的硫醇甲基锡混合后, 与 83.9%重量的二甲基乙酰胺一起倒入搅拌釜中加热搅拌, 搅拌釜温度为 60℃, 转速为 90 转/分。基本溶解后, 再加入 3.2%重量的聚乙二醇, 在 60℃恒温下搅拌 10 小时后, 进行真空脱泡, 静置 12 小时, 制成喷膜浆液。将得到的喷膜浆液采用干喷—湿纺法通过喷丝板挤出, 接着通过凝固液中制成中空过滤膜。由此得到的膜的截留分子量为 15 万道尔顿, 在压力为 0.1Mpa、水温为 25℃条件下, 纯水过滤量为 1160 L/m²h。

权 利 要 求

1、一种聚氯乙烯中空过滤膜，主要包括如下组分：
30 重量%至 95 重量%的聚氯乙烯；和
5 重量%至 70 重量%的氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物，

其中所述的聚氯乙烯的聚合度为 700—2500，所述的三元共聚物中以共聚物总重量计，醋酸乙烯占 10—19 重量%，马来酸酐占 18—40 重量%，并且该三元共聚物的绝对粘度为 1.2—1.9mPa. s。

2、根据权利要求 1 的聚氯乙烯中空过滤膜，其中聚氯乙烯含量为 60—80 重量%，所述的三元共聚物的含量为 20—40 重量%。

3、根据权利要求 1 的聚氯乙烯中空过滤膜，其中氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物中以共聚物总重量计，醋酸乙烯占 13—15 重量%，马来酸酐占 20—28 重量%。

4、一种制备聚氯乙烯中空过滤膜的方法，该方法包括：以制膜浆液的总重量计，配制具有如下组成的喷膜浆液：

聚氯乙烯	5.6%至 14.1%
氯乙烯—醋酸乙烯—	0.4%至 13.0%
马来酸酐三元共聚物	
热稳定剂	0.1%至 0.7%
有机溶剂	61.5%至 85.1%
制孔剂	1.1%至 10.4%

其中的聚氯乙烯的聚合度为 700—2500，所述的三元共聚物中以共聚物总重量计，醋酸乙烯占 10—19 重量%，马来酸酐占 18—40 重量%，并且该三元共聚物的绝对粘度为 1.2—1.9mPa. s

将上述聚氯乙烯、氯乙烯—醋酸乙烯—马来酸酐三元共聚物、稳定剂和有机溶剂按上述比例范围混合，在 40℃至 90℃溶解，然后加

入制孔剂,继续搅拌溶解 10—24 小时后静置 10—15 小时即形成喷膜浆液,然后经公知方法喷膜并使膜凝固,由此制成本发明的聚氯乙烯中空过滤膜。

5、根据权利要求 4 的方法,其中制备喷膜浆液的温度为 50—80℃。

6、根据权利要求 4 的方法,其中热稳定剂选自硬脂酸钡、有机锡和铅化合物中的一种或多种。

7、根据权利要求 6 的方法,其中热稳定剂是硫醇甲基锡。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2004/000887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 B01D71/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC,PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002176862 A (HANI) 25.Jun.2002 (25.06.2002) abstract	1-3
A	US 5433852 A (INTE-N) 18.Jul.1995 (18.07.1995) the whole document	4-7
A	CN 1415407 A (UYHU-N) 07.May.2003 (07.05.2003) the whole document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01.Nov.2004(01.11.2004)	Date of mailing of the international search report 02.11.2004 (02.11.2004)
Name and mailing address of the ISA/ State Intellectual Property Office of the P.R.China No.6 xitu cheng Road Haidian District Beijing,P.R.China	Authorized officer Zhangli
Facsimile No. (86-10)62019451	Telephone No. (86-10) 62084740

International application No.
PCT/CN2004/000887

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2004/000887

A. 主题的分类		
IPC7 B01D71/30		
按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC7 B01D		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC,PAJ		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 2002176862 A (HANI) 2002 年 6 月 25 日 (25.6.2002) 摘要	1-3
A	US 5433852 A (INTE-N) 1995 年 7 月 18 日 (18.7.1995) 全文	4-7
A	CN 1415407 A (UYHU-N) 2003 年 5 月 7 日 (7.5.2003) 全文	1-7
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 01.11 月 2004 (01.11.2004)		国际检索报告邮寄日期 02.12月 2004 (02.12.2004)
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		授权官员 张丽 电话号码: (86-10)62084740

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2004/000887

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP 2002176862 A	25-06-2002	NONE	
US 5433852 A	18-07-1995	NONE	
CN 1415407 A	07-05-2003	NONE	